

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288557

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl.

C23C 14/06

C23C 8/36

C23C 26/00

C23C 28/00

F02C 7/00

(21)Application number : 2000-098748

(71)Applicant : CHOKOON ZAIRYO KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 31.03.2000

(72)Inventor : SAKAMOTO KAZUYUKI

CHO YUMI

KASAMA AKIO

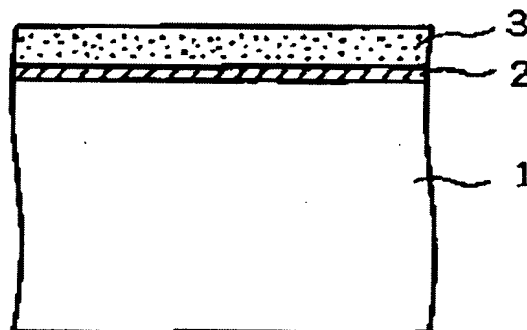
SEKINE KOHEI

(54) OXIDATION RESISTANT COATING STRUCTURE OF NIOBIUM TYPE HEAT RESISTANT MATERIAL, AND METHOD OF FORMING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxidation resistant coating structure of niobium type heat resistant material, capable of withstanding long use under an ultrahigh temperature oxidizing atmosphere and hardly causing crack and peeling even under a severe heat cycle, and a method of forming.

SOLUTION: In the two-layer oxidation resistant coating structure in which a diffusion preventive layer composed essentially of niobium nitride is formed on the surface of a base material and further an oxidation resistant layer is formed on the surface of the above layer, niobium nitride in the diffusion preventive layer is composed of Nb<sub>2</sub>N alone. Moreover, in forming the diffusion preventive layer, ionized nitrogen is fed to the surface of the base material while holding the base material at  $\geq 300^{\circ}$  C, or vapor deposition of niobium and feeding of ionized nitrogen are simultaneously or alternately applied to the surface of the base material while holding the base material at  $\geq 300^{\circ}$  C. By this procedure, the diffusion preventive layer in which niobium nitride is composed of Nb<sub>2</sub>N alone can be formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-288557  
(P2001-288557A)

(43) 公開日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	A 4 K 0 2 8
8/36		8/36	4 K 0 2 9
26/00		26/00	H 4 K 0 4 4
			C
			D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-98748 (P2000-98748)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000. 3. 31)

(71) 出願人 594081397

株式会社超高温材料研究所  
山口県宇部市大字沖宇部573番地の3

(72) 発明者 坂本 和志

山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株  
式会社超高温材料研究所山口研究所内

(72) 発明者 張 弓

山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株  
式会社超高温材料研究所山口研究所内

(74) 代理人 100104754

弁理士 石川 英毅

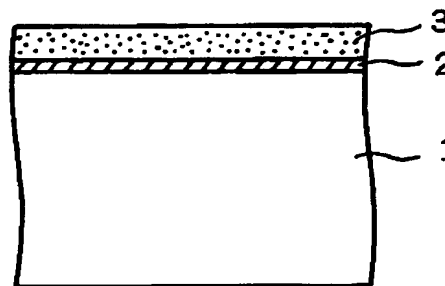
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニオブ系耐熱材料の耐酸化被覆構造およびその形成方法

(57) 【要約】

【課題】 超高温の酸化性雰囲気下での長時間の使用に耐えることができ、苛酷な熱サイクル下でも亀裂や剥離が生じにくいニオブ系耐熱材料の耐酸化被覆構造とその形成方法を提供する。

【解決手段】 基材表面に窒化ニオブを主成分とする拡散防止層が形成され、さらにその表面に耐酸化層が形成された二層の耐酸化被覆構造において、拡散防止層の窒化ニオブを  $Nb_2N$  のみからなるものにする。また、この拡散防止層を形成するに際して、前記基材を  $300^{\circ}C$  以上の温度に保持しつつその表面にイオン化した窒素を供給することにより、または基材を  $300^{\circ}C$  以上の温度に保持しつつその表面にニオブの蒸着とイオン化した窒素の供給とを同時にもしくは交互に行うことにより、窒化ニオブが  $Nb_2N$  のみからなる拡散防止層を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニオブ系耐熱材料の基材表面に、窒化ニオブを主成分とする拡散防止層が形成され、さらにその表面に耐酸化性を有する高融点の金属または金属間化合物からなる耐酸化層が形成されてなる被覆構造であって、前記拡散防止層の窒化ニオブがNb<sub>2</sub>Nのみからなることを特徴とするニオブ系耐熱材料の耐酸化被覆構造。

【請求項2】 請求項1記載の耐酸化被覆構造においてニオブ系耐熱材料の基材表面に前記拡散防止層を形成するに際して、前記基材を300℃以上の温度に保持しつつその表面にイオン化した窒素を供給することにより、または前記基材を300℃以上の温度に保持しつつその表面にニオブの蒸着とイオン化した窒素の供給とを同時にもしくは交互に行うことにより、窒化ニオブがNb<sub>2</sub>Nのみからなる拡散防止層を形成することを特徴とするニオブ系耐熱材料の耐酸化被覆の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温の酸化性雰囲気下で使用されるガスタービン部材等のニオブ系耐熱材料の基材表面に、耐酸化を目的として形成する被覆構造およびその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ガスタービンの運転温度の一層の高温化が求められ、従来からタービン部材として多用されているNi基超合金よりも、使用温度限界の高い新たな耐熱材料が必要となっている。このような材料の一つとして、ニオブ(Nb)系の耐熱材料、例えば固溶強化型や析出強化型のNb基合金やNb-Al系金属間化合物等が注目されている。

【0003】これらのNb系耐熱材料は高温強度に優れるが、いずれも高温域例えば800℃以上の温度域ではきわめて酸化され易く、ガスタービンのような高温の酸化性雰囲気下でそのまま使用することは困難であり、タービン部材等の基材表面に、種々の耐酸化被膜を形成する試みがなされている。

【0004】従来から、かかるNb系耐熱材料の耐酸化被覆として、Ir被膜を形成する方法が種々検討されている(例えば特開平10-140333号公報など)。また、Cr、Fe、Ta等のシリサイドを添加したNbSi<sub>2</sub>をコーティング材として用いる方法や、シリケート系のコーティング材を用いる方法等も試みられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】タービン部材は1200℃以上の高温で長時間使用されるとともに、運転時・休止時に昇降温を繰返すため、苛酷な熱サイクル下での耐用性も要求される。前述したシリケートのような酸化物系のコーティング材は、熱膨張率が基材のニオブ系材

料と相違し、被膜自身も韌性に欠けるため、熱サイクル下では被膜に亀裂や剥離を生じ、耐酸化被覆としての機能を失うことが多い。

【0006】また、IrやNbSi<sub>2</sub>等の被膜は、上記のような熱サイクルの問題に加えて、IrやSiがNbに固溶するため、高温で長時間使用するとIrやSiが基材中に拡散して、被膜の酸素遮断性能が低下するという問題がある。

【0007】そのため、前記の特開平10-140333号公報には、Irの表面被覆層の下に、Ta、Re、Wの蒸着層(拡散防止層)を形成したNb合金耐熱部材が開示されている。しかし、この方法でも、拡散防止層のTa、Re、W自体がNb合金に固溶するためその拡散が避けられず、耐久性に問題が残ると考えられる。そこで本発明は、Nb系耐熱材料の耐酸化被覆であって、超高温の酸化性雰囲気下での長時間の使用に耐えることができ、苛酷な熱サイクル下でも亀裂や剥離を生じることのない耐酸化被覆構造とその形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者らは、先に(例えば、特願2000-36352号において)、ニオブ系耐熱材料の基材表面に、窒化ニオブ又は/及びホウ化ニオブからなる拡散防止層が形成され、さらにその表面にNb、Cr、Moの一種以上のシリサイドからなる耐酸化層が形成された、二層構造の耐酸化被膜を提案した。

【0009】かかる二層構造の耐酸化被覆について、さらに検討を重ねた結果、拡散防止層の物質が窒化ニオブである場合に、その窒化ニオブを安定性の高い形態のものに制御することによって、二層の被膜全体での耐酸化性能を大幅に改善することができ、より耐久性の高い耐酸化被覆構造が得られることを知見した。

【0010】この知見に基づく本発明の耐酸化被覆構造は、ニオブ系耐熱材料の基材表面に、窒化ニオブを主成分とする拡散防止層が形成され、さらにその表面に耐酸化性を有する高融点の金属または金属間化合物からなる耐酸化層が形成されてなる被覆構造であって、前記拡散防止層の窒化ニオブがNb<sub>2</sub>Nのみからなることを特徴とするニオブ系耐熱材料の耐酸化被覆構造である。

【0011】また、本発明の耐酸化被覆の形成方法は、上記の耐酸化被覆構造においてニオブ系耐熱材料の基材表面に前記拡散防止層を形成するに際して、前記基材を300℃以上の温度に保持しつつその表面にイオン化した窒素を供給することにより、または前記基材を300℃以上の温度に保持しつつその表面にニオブの蒸着とイオン化した窒素の供給とを同時にもしくは交互に行うことにより、窒化ニオブがNb<sub>2</sub>Nのみからなる拡散防止層を形成することを特徴とするニオブ系耐熱材料の耐酸化被覆の形成方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の耐酸化被覆構造の模式図である。この被覆構造は、ニオブ系耐熱材料の基材1の表面に、拡散防止層2が形成され、さらにその表面に耐酸化層3が形成されてなるものである。耐酸化層3を構成する物質は、耐酸化性を有する高融点の金属間化合物例えばNb、Cr、Mo等のシリサイド、または耐酸化性を有する高融点金属例えばイリジウム(Ir)である。

【0013】拡散防止層2は、基材1と耐酸化層3間の原子の拡散（とくに耐酸化層3から基材1への拡散）を防止するとともに、耐酸化層3の基材1への密着性を高め、耐酸化層被膜のひび割れ・剥離を防止することを主な目的とする。かかる機能を有する拡散防止層2には、窒化ニオブを主成分とする被膜が適しているが、本発明の被覆構造はこの窒化ニオブがNb<sub>2</sub>Nのみからなることを特徴とする。

【0014】窒化ニオブには、NbN、Nb<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、Nb<sub>5</sub>N<sub>3</sub>等の種々の元素比のものが存在するが、これらの中で高温域で最も安定なのはNb<sub>2</sub>Nである。すなわち、NbN、Nb<sub>3</sub>N<sub>2</sub>等は、ある温度域（例えば、NbNは1370℃前後以上、Nb<sub>3</sub>N<sub>2</sub>は2200℃前後以上）でNbまたは他の窒化ニオブとN<sub>2</sub>に分解するが、Nb<sub>2</sub>Nは1500～2000℃の超高温に長時間保持しても、分解することがない。

【0015】このように、Nb<sub>2</sub>Nの高温下での安定性が高いのは、NbとNの原子間の結合力が高いことによると考えられる。また、本発明らの知見によれば、Nb<sub>2</sub>Nを主成分とする被膜は、その熱膨張係数がNb系耐熱材料の熱膨張係数と近いことから耐酸化層被膜を基材に密着させるバインダーとしての機能に優れ、かつ、それ自身がある程度の耐酸化性を有するため、拡散防止層の構成物質として最適である。

【0016】実際に、後記実施例に示すように、図1に示す耐酸化被覆構造において、ニオブ窒化物がNb<sub>2</sub>Nのみからなる拡散防止層2を形成した場合には、窒化ニオブがこれ以外の場合に比して、耐酸化性が顕著に向上することが確かめられている。

【0017】本発明において、「窒化ニオブがNb<sub>2</sub>Nのみからなる」とは、拡散防止層被膜物質のX線回折において、他のニオブ窒化物がほとんど検出されない程度であることを云う。また、「窒化ニオブを主成分とする拡散防止層」は、拡散防止層を構成する物質の主体が窒化ニオブであればよく、窒化ニオブに一部Nbが混在する被膜や窒化ニオブとNbの層が積層する部分を含む被膜であってもよい。あるいは、Nb以外の合金元素や、拡散防止に有効な他の元素例えばホウ素(B)等を少量含むものであってもよい。

【0018】なお、本発明において基材1であるニオブ系耐熱材料は、Nb中にMo、W、Ta、Zr等を含む

固溶強化型Nb基合金、Nb-Si等、Nb-Ti系等の析出強化型のNb基合金や、Nb-Al系等のNbの金属間化合物等のいずれであってもよい。

【0019】本発明において、拡散防止層2および耐酸化層3の厚みはとくに限定を要しないが、耐酸化層3の厚みは5～1000μmであることが好ましい。これが5μm未満では酸素遮断性能が不十分であったり、拡散防止層2の表面に十分に連続した層として形成されない場合があるためである。また、1000μmを越えると、被膜自身に発生する熱応力によりひび割れ、剥離し易くなるためである。

【0020】また、拡散防止層の厚みは0.1～10μmであることが好ましい。これが0.1μm未満では拡散抵抗が不十分となったり、Nb系耐熱材料の表面を完全に連続した層として覆えないことがあるためである。また、10μmを越えると、被膜自身に発生する熱応力により、被覆構造が破損する基点となり易くなるためである。

【0021】次に、本発明の耐酸化被覆の形成方法について説明する。ニオブ系耐熱材料の基材表面に、窒化ニオブの薄膜を形成する方法としては、

(A)熱拡散窒化法：常圧又は加圧のN<sub>2</sub>雰囲気下で高温に保持する方法

(B)イオン注入法：加速した窒素イオンを表面に注入する方法

(C)イオンビームミキシング法：薄膜形成と窒素イオン照射を同時に行う方法

等が、通常用いられる。

【0022】本発明者らは、基材表面にNb<sub>2</sub>Nのみからなる窒化ニオブ層を形成する方法について種々検討した結果、(A)熱拡散窒化法では、Nb<sub>2</sub>Nのみからなる窒化ニオブ層を形成するのが難しいこと、(B)イオン注入法または(C)イオンビームミキシング法においては、基材の温度を300℃以上に保持して層形成を行う必要があることを知見した。ここで、「基材の温度」とは、被膜形成面付近の基材のバルク温度を云う。

【0023】すなわち、本発明の方法は、前記拡散防止層を形成する際に、

(1)ニオブ系耐熱材料の基材の温度を300℃以上に保持しつつ、その表面にイオン化した窒素を供給する方法、または

(2)基材の温度を300℃以上に保持しつつ、その表面にニオブの蒸着とイオン化した窒素の供給を同時にまたは交互に行う方法である。

【0024】(1)の方法において、基材表面へのイオン化した窒素の供給は、例えばイオン注入法またはイオンビーム照射法により行えばよい。すなわち、原料として例えばN<sub>2</sub>ガスを用い、必要ならAr等の希釈ガスとともにプラズマ化して、その中からイオンを引き出し(必

要に応じて質量分離等でNイオンを選別し)、電場により加速して基材表面に注入すればよい。

【0025】イオンの加速エネルギーは、必ずしも限定を要せず、低エネルギーであってもよいが、比較的厚い(例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の)窒化ニオブ被膜を形成するには、(2)の方法によるのが現実的である。これは、イオン注入のエネルギーは、通常数 $100\text{keV}$ であり、このエネルギーでNb基耐熱材料にNイオンを注入できる深さは $1\mu\text{m}$ 未満であって、この深さ以上の厚さを持つNb<sub>2</sub>N層を形成することができないためである。

【0026】さらに、(1)の方法においてイオンの加速エネルギーを大きくした場合には、イオン衝撃の効果によって基材と窒化ニオブ被膜との間に原子配列の混合層が形成され易く、この混合層が、窒化ニオブ層の基材への密着性を高めること等の利点を有する。

【0027】(2)の方法において、基材表面へのニオブの蒸着は、例えば、ニオブを蒸発源またはターゲットとする通常のPVD法により行えばよい。PVD法は、真空蒸着、スパッタ蒸着、イオンプレーティング等種々の形式のものに分類されるが、比較的蒸着速度の大きい、例えば真空蒸着やイオンプレーティング等の方法によるのが好ましい。

【0028】また、イオン化した窒素の供給は、(1)の場合と同様に行えばよいが、(2)の方法では、加速エネルギーを大きくすることは必ずしも必要でなく、例えば、後記実施例のように、 $0.6\sim 10\text{keV}$ 程度でも、或いはさらに低くてもよい。イオンのエネルギーが $0.1\text{eV}$ 以上であれば、本発明の目的は達成されるものと考えられる。

【0029】また、基材表面へのニオブの蒸着とイオン化された窒素の供給は、それぞれの供給源から同時に行ってもよく、あるいは所定のサイクルで、両者を交互に行ってもよい。(2)の方法では、比較的厚い(例えば $0.5\mu\text{m}$ 以上の)窒化ニオブ被膜を形成できる。

【0030】基材の温度を $300^\circ\text{C}$ 以上に保持する方法は、とくに限定を要しないが、例えば、電熱ヒーター等の補助熱源で、必要に応じて供給熱量を制御しつつ、基材を継続的又は断続的に加熱すればよい。あるいは、Nイオンを照射する際にはイオンビームによって数十〜数百W程度の熱量が供給できるので、その入熱によって基材の温度を $300^\circ\text{C}$ 以上に維持する方法でもよい。

【0031】また本発明において、拡散防止層の表面にさらに耐酸化層を形成する方法については、とくに限定を要しないが、高融点金属(Ir等)を耐酸化層として形成する場合には、均質かつ緻密な被膜の形成が可能で、かつ膜厚の制御が容易であるという観点から、PVD法によるのが好ましい。

【0032】すなわち、被膜形成物質である高融点金属(Ir等)を蒸発源またはターゲットとして、真空蒸

着、スパッタ蒸着、イオンプレーティング等のPVD法により、耐酸化層被膜を形成すればよい。高融点金属間化合物(W, Ta, Nb, Cr, Mo等のシリサイド等)の耐酸化層を形成する場合には、PVD法以外にも、溶射や放電焼結などの方法が現実的に利用可能である。

【0033】後記実施例に示すように、上記(1)又は(2)の本発明の方法により形成された拡散防止層被膜は、被膜形成直後はNb<sub>2</sub>Nに一部NbNを含むものであっても、これを $600^\circ\text{C}$ 程度以上に加熱した後は、窒化物がNb<sub>2</sub>Nのみからなる(X線回折において、他のニオブ窒化物がほとんど検出されない)被膜が形成されることが確められている。

【0034】

【実施例】(実施例1)Nb-Mo-W系ニオブ基金金の基材表面に、拡散防止層に相当する窒化ニオブ被膜を形成するに際して、形成方法・形成条件を種々変えて、被膜中の窒化ニオブの形態を調査した。基材は、純度99.9%のNb, Mo, Wの粒状原料を真空アークハース溶解して作成した、Nb-15at%Mo-5at%Wの板状のニオブ基金金で、その寸法は $15\times 15\times 4$ (厚み)mmである。この基材を表面調整(研磨とクリーニング)した後、(A)熱拡散窒化法、(B)イオン注入法、(c)(Nb蒸着+Nイオン照射)同時処理法のいずれかにより、窒化ニオブ被膜を形成させた。

【0035】(A)熱拡散窒化法については、1気圧(ゲージ圧)及び10,000気圧の窒素ガス中で、 $1800^\circ\text{C}$ 、24hrの窒化処理をした2種の試験材(表1のNo.1及び2)を作成した。(B)イオン注入法については、加速エネルギー $100\sim 330\text{keV}$ 、電流密度 $50\sim 300\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲内で、基材温度を80, 300,  $900^\circ\text{C}$ に変えて3種の試験材(No.3~5)を作成した。イオン注入量はいずれも約 $3\times 10^{17}/\text{cm}^2$ であった。

【0036】(C)同時処理法については、Nbの蒸着は電子ビーム蒸着法(蒸着レート $0.3\sim 0.5\text{nm}/\text{s}$ )で、Nイオンの供給はイオンビーム照射法(加速エネルギー $0.6\sim 10\text{keV}$ 、電流密度 $100\sim 200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )で行い、基材温度を $165\sim 580^\circ\text{C}$ の範囲で5段階に変えて、5種の試験材(No.6~10)を作成した。

【0037】これらの10種の試験材の、窒化ニオブの形態をX線回折により測定して、Nb窒化物の相を同定した。加熱による窒化ニオブの変化を調べるため、試験材を真空中で、 $600^\circ\text{C}\times 24\text{hr}$ の熱処理を行った後、上記と同様に調査した。調査結果をまとめて表1に示す。

【0038】表1に見られるように、(A)熱拡散法の場合(No.1, 2)及び基材温度が $80^\circ\text{C}$ であった(B)イオン注入法の場合(No.3)は、被膜形成直後の窒

化ニオブはNbNであり(No. 1においては、一部Nb<sub>2</sub>Nを含む)、600℃熱処理後においては、窒化ニオブが検出されず、NbNの熱分解が起こったものと推定された。また、基材温度が300℃未満であった(C)同時処理法の場合(No. 6, 7)では、形成直後はNbNのみであり、熱処理後も窒化物の形態はほとんど変\*

\*らず、安定な窒化物であるNb<sub>2</sub>Nは程んど形成されなかった(ただし、No. 7で一部少量のNb<sub>2</sub>Nが生成した)。

【0039】

【表1】

No.	窒化ニオブ層の 形成方法・形成条件	基材温度 (℃)	形成直後の相	熱処理後の相	備考
1	熱拡散窒化 (1気圧N <sub>2</sub> 中24hr)	1800	NbN, Nb <sub>2</sub> N	Nb	比較例
2	熱拡散窒化 (10 <sup>-4</sup> 気圧N <sub>2</sub> 中24hr)	1800	NbN	Nb	"
3	Nイオン注入 (330keV, 50μA/cm <sup>2</sup> )	80	NbN	Nb	"
4	Nイオン注入 (330keV, 300μA/cm <sup>2</sup> )	300	Nb <sub>2</sub> N	Nb <sub>2</sub> N	本発明例
5	Nイオン注入 (100keV, 100μA/cm <sup>2</sup> )	900	Nb <sub>2</sub> N	—	"
6	Nb蒸着+Nイオン供給*	165	NbN	NbN	比較例
7	同上	200	NbN	NbN, Nb <sub>2</sub> N	"
8	同上	400	Nb <sub>2</sub> N, NbN	Nb <sub>2</sub> N	本発明例
9	同上	500	Nb <sub>2</sub> N, NbN	Nb <sub>2</sub> N	"
10	同上	580	Nb <sub>2</sub> N, NbN	Nb <sub>2</sub> N	"

\* Nb蒸着：Nb電子ビーム蒸着(蒸着レート0.3~0.5nm/s)

Nイオン供給：Nイオンビーム照射(0.6~10keV, 100~200μA/cm<sup>2</sup>)

【0040】これに対して、基材温度が300℃以上の(B)イオン注入法(No. 4, 5)及び(C)同時処理法(No. 8~10)においては、被膜形成直後の窒化物は、Nb<sub>2</sub>Nが主体で一部NbNを含んでいるが、熱処理後の窒化物の形態は、ほぼ完全にNb<sub>2</sub>Nになっていることが確められた。

【0041】(実施例2)ニオブ基合金の基材表面に、実施例1と同様に形成条件を変えて、窒化ニオブの拡散防止層を形成し、さらに、その表面にモリブデンシリサイドからなる耐酸化層を形成した二層の耐酸化被覆構造において、その耐酸化性能に及ぼす、拡散防止層形成条件の影響を調査した。

【0042】使用した基材の組成、製造方法、基材寸法及び表面調整法は、実施例1と同様である。また、拡散防止層の形成は、(B)イオン注入法について、実施例1のNo. 3~5とほぼ同一の条件のもの3種、及び(C)同時処理法について、No. 6~10とほぼ同一の条件のもの5種、あわせて8種の試験材を作成し、それぞれの表面にさらに耐酸化層を形成した。

【0043】耐酸化層の形成は、いずれの場合にも略同一の条件で行った。すなわち、活性化イオンブレイティ

ング装置を用い、形成したいモリブデンシリサイドと同一の組成を持つターゲットを用いて、バイアス電圧4.0Vの条件で厚み50約μmの耐酸化層をコーティングした。なお、拡散防止層及び耐酸化層の形成は、ともに基材の取り付け方法を変えながら同じ条件の処理を数回繰り返して行うことにより、基材のどの面についても、被覆されていない部分が残らないようにした。

【0044】このようにして得た8種の試験材について、1500℃、大気雰囲気下で24hrの曝露試験を行い、試験後の被覆材について、その重量変化の測定、被膜の外観の目視観察を行った。

【0045】重量変化は、 $\Delta w = (\text{試験後重量} - \text{初期重量}) / \text{初期重量} \times 100$ により定義されるものである。外観の目視観察は、酸化物の生成、ひび割れ・剥離等を目視観察したもので3段階評価した(○：表面の変色があるものの剥離物はなく、特にに変化なし、△：剥離物が認められる、×：剥離物多数で元の形状を留めない、または酸化物の被膜だけを残して内部の基材は酸化により消失)。結果をまとめて表2に示す。

【0046】

【表2】

No.	窒化ニオブ層の 形成方法・形成条件	基材温度 (℃)	曝露試験		備考
			重量変化(%)	目視観察	
3	Nイオン注入 (330keV, 60 $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	80	82.3	×	比較例
4	Nイオン注入 (330keV, 300 $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	300	2.8	△	本発明例
5	Nイオン注入 (100keV, 100 $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	900	3.8	△	"
6	Nb蒸着+Nイオン供給*	165	80.3	×	比較例
7	同上	200	78.6	×	"
8	同上	400	1.8	○	本発明例
9	同上	500	1.9	○	"
10	同上	580	1.9	○	"

\* Nb蒸着: Nb電子ビーム蒸着(蒸着レート0.3~0.5nm/s)

Nイオン供給: Nイオンビーム照射(0.6~10keV, 100~200 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)

【0047】表2の結果から明かなように、拡散防止層中のニオブ窒化物がNb<sub>2</sub>Nのみからなる、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

4, 5および8~10においては、重量変化は4%以下と小さく、試験材表面の変色があるものの、酸化による変形はほとんど認められなかった。

【0048】これに対して、拡散防止層中のニオブ窒化物がNb<sub>2</sub>NでないNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。3および6, 7においては、重量変化は80%前後と大きく、試験材は多数の剥離物と、酸化物からなる外殻だけを残して内部は空洞であり、本発明の耐酸化被覆構造が、ニオブ系耐熱材料の耐酸化性能の向上にきわめて顕著な効果があることが確かめられた。

【0049】

【発明の効果】本発明により、ニオブ系耐熱材料の基材\*

\* 表面に形成された、耐酸化層とその内側に拡散防止層を有する二層構造の耐酸化被覆において、拡散防止層の安定性と拡散防止機能を高めて、耐酸化被覆全体の耐酸化性能を大幅に向上させることが可能になった。これにより、ガスタービン等の超高温の酸化性雰囲気下でも長時間の使用に耐えることができ、亀裂や剥離を生じることのない耐酸化被覆の形成が可能になった。

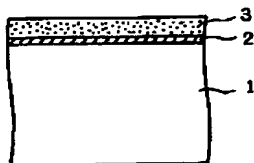
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐酸化被覆構造を説明するための模式図である。

【符号の説明】

- 1 基材
- 2 拡散防止層
- 3 耐酸化層

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 2 3 C 28/00

C 2 3 C 28/00

B

F 0 2 C 7/00

F 0 2 C 7/00

C

(72)発明者 笠間 昭夫

Fターム(参考) 4K028 BA02 BA13 BA22

山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株

4K029 BA21 BA58 BD04 CA09 CA10

式会社超高温材料研究所山口研究所内

4K044 AA06 AB10 BA18 BB01 BC02

(72)発明者 関根 幸平

CA02 CA12 CA13 CA34 CA41

大阪府高槻市野見町6番40号